

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/022517 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 51/09**,  
51/44, 51/43, 53/02, 53/06, A23K 3/03, A23L 1/304,  
A61L 9/00

(DE). LENZ, Robert [DE/DE]; Neue Str.13, 67126  
Hochdorf-Assenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008400

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 37 380.9 12. August 2002 (12.08.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ADAMI, Christoph**  
[DE/DE]; Bischofsgasse 6, 69469 Weinheim (DE).  
**KARL, Jörn** [DE/DE]; Jungbuschstrasse 3, 68159  
Mannheim (DE). **HAUK, Alexander** [DE/DE]; Schnabel-  
brunnengasse 26, 67071 Ludwigshafen (DE). **BÖHLING,**  
**Ralf** [DE/DE]; Beethovenstr. 4, 64347 Griesheim (DE).  
**PASTRE, Jörg** [DE/DE]; Grieselstr.39, 64625 Bensheim

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING FORMATES AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON AMEISENSAUREN FORMIATEN UND  
DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing formates according to which: (a) methyl formate is partially hy-  
drolyzed with water; (b) methyl formate and methanol are separated by distillation from the reaction mixture obtained in step (a)  
while forming a stream containing formic acid and water, and; (c) the stream containing formic acid and water from step (b) is brought  
together with the corresponding formate while forming a mixture containing the formate and water. The invention also relates to a  
device for producing these formates and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Ameisensäuren Formiaten bei dem man(a) Ameisensäuremethylester mit  
Wasser partiell hydrolysiert; (b) aus dem in der Verfahrensstufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisch Ameisensäuremethylester und Me-  
thanol unter Bildung eines Ameisensäure und Wasser enthaltenden Stroms destillativ abtrennt; und (c) den Ameisensäure und Wasser  
enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) mit dem entsprechenden Formiat unter Bildung eines, das Ameisensäure Formiat und  
Wasser enthaltenden Gemischs zusammenbringt,eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.



WO 2004/022517 A1

## Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten und deren Verwendung

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten ausgehend von Ameisensäuremethylester, Wasser und einer basischen Verbindung.  
10 dung.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der Ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und/oder tierischen Stoffen, zur Behandlung von Bioabfällen sowie  
15 als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere.

Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von  
20 Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.

Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit  
25 langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von  
30 Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturerniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

DE 424 017 lehrt die Herstellung von Ameisensauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis. Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle  
35 erhalten werden.

Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind Ameisensaure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden Feststoffe können durch Kristallisation erhalten werden.  
45

## 2

US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von Ameisensauren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.

- 5 WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des Reaktionsgemisches, Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und  
10 Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.

- Nachteilig an den obengenannten Verfahren ist, dass pro Mol gebildetem Formiat durch die Umsetzung mit den basischen Verbindungen jeweils ein Mol Ameisensäure verbraucht wird. Bekanntlich ist nämlich gerade die Herstellung von konzentrierter, das heißt weitgehend wasserfreier Ameisensäure ein apparativ aufwändiger, kosten- und energieintensiver Prozess. Somit sind die obengenannten Verfahren, bezogen auf die gesamte Wertschöpfungskette, apparativ sehr aufwändig sowie kosten- und energieintensiv.  
20

- DE-Az. 102 10 730.0 lehrt die Herstellung ameisenaurer Formiate durch Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung, welche einen  $pK_a$ -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von  $\geq 3$  aufweist, und die anschließende Abtrennung des gebildeten Methanols sowie optional die Einstellung des gewünschten Säuregehalts durch Zugabe von Ameisensäure.  
25

- 30 DE-Az. 101 54 757.9 lehrt die Herstellung von Metallformiat-Ameisensäure-Mischungen durch Carbonylierung des entsprechenden Metallhydroxids zum Metallformiat in Gegenwart von Wasser und eines Katalysators, destillative Abtrennung des Wassers und des Katalysators und Zumischen von Ameisensäure zum Metallformiat zur Gewinnung der gewünschten Metallformiat-Ameisensäure-Mischung.  
35

- Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, welches die obengenannten Nachteile nicht mehr besitzt, die Herstellung ameisenaurer Formiate in industriellem Maßstab in hoher Ausbeute und hoher Raum-Zeit-Ausbeute, bei gleichzeitig großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe ermöglicht und eine einfache Verfahrensgestaltung mit niedrigen Investitionskosten und niedrigem Energiebedarf erlaubt.  
40  
45

## 3

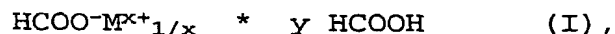
Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von ameisensauren Formiaten gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

(a) Ameisensäuremethylester mit Wasser partiell hydrolysiert;

(b) aus dem in der Verfahrensstufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisch Ameisensäuremethylester und Methanol unter Bildung eines Ameisensäure und Wasser enthaltenden Stroms destillativ abtrennt; und

(c) den Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) mit dem entsprechenden Formiat unter Bildung eines, das ameisensaure Formiat und Wasser enthaltenden Gemischs zusammenbringt.

Als ameisensaure Formiate sind Verbindungen und Gemische zu verstehen, welche Formiat-Anionen ( $\text{HCOO}^-$ ), Kationen ( $\text{M}^{x+}$ ) und Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) enthalten. Sie können zusammen in Form eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit vorliegen und gegebenenfalls noch weitere Komponenten, wie beispielsweise weitere Salze, Zusatzstoffe oder Lösungsmittel wie etwa Wasser, enthalten. Im Allgemeinen können die ameisensaure Formiate wiedergegeben werden durch die allgemeine Formel



in der M für ein ein- oder mehrwertiges, anorganisches oder organisches Kation steht, x eine positive ganze Zahl ist und die Ladung des Kations angibt und y den molaren Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion wiedergibt. Der molare Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion y liegt im Allgemeinen bei 0,01 bis 100, bevorzugt bei 0,05 bis 20, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 5 und insbesondere bei 0,9 bis 3,1.

Die Natur des anorganischen oder organischen Kations  $\text{M}^{x+}$  ist prinzipiell unerheblich, sofern dieses unter den Bedingungen, unter denen das ameisensaure Formiat gehandhabt werden soll, stabil ist. Darunter ist beispielsweise auch die Stabilität gegenüber den reduzierend wirkendem Formiat-Anion zu verstehen. Als mögliche anorganische Kationen seien die ein- und/oder mehrwertigen Metallkationen der Metalle aus der Gruppe 1 bis 14 des Periodensystems, wie beispielsweise Lithium ( $\text{Li}^+$ ), Natrium ( $\text{Na}^+$ ), Kalium ( $\text{K}^+$ ), Cäsium ( $\text{Cs}^+$ ), Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Kalzium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) und Barium ( $\text{Ba}^{2+}$ ), bevorzugt Natrium ( $\text{Na}^+$ ), Kalium ( $\text{K}^+$ ), Cäsium ( $\text{Cs}^+$ ) und Kalzium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) genannt. Als mögliche organische Kationen seien unsubstituiertes Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und durch ein oder mehrere kohlenstoff-enthaltende Reste, welche gegebenenfalls auch

miteinander verbunden sein können, substituiertes Ammonium, wie beispielsweise Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, Triethylammonium, Pyrrolidinium, N-Methylpyrrolidinium, Piperidinium, N-Methylpiperidinium oder Pyridinium genannt.

Unter einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest ist ein unsubstituierter oder substituierter, aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Rest kann ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten, beispielsweise -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -PR- und/oder -PR<sub>2</sub> und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten, substituiert sein, wie beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine Cyanogruppe (bei dem Rest R handelt es sich hierbei ebenfalls um einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest). Bei dem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest kann es sich um einen einwertigen oder auch mehrwertigen, beispielsweise zwei- oder dreiwertigen Rest handeln.

Im Folgenden sind die einzelnen Verfahrensstufen näher erläutert:

#### Verfahrensstufe (a)

25

In der Verfahrensstufe (a) wird Ameisensäuremethylester mit Wasser partiell zu Ameisensäure und Methanol hydrolysiert. Unter partiell ist zu verstehen, dass nur ein Teil des zugeführten Ameisensäuremethylesters hydrolysiert wird.

30

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können in der Verfahrensstufe (a) an sich die bekannten Verfahren zur Hydrolyse von Ameisensäuremethylester eingesetzt werden. Eine allgemeine Übersicht über bekannte und technisch relevante Verfahren zur Hydrolyse ist beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID, Production" gegeben. Weitere geeignete Hydrolyseverfahren sind beispielsweise auch in EP-A 0 005 998 und EP-A 0 017 866 beschrieben.

40

Die Hydrolyse wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 80 bis 150°C und einem Druck von 0,5 bis 2,0 MPa abs durchgeführt. Als Reaktionsapparate können prinzipiell alle Reaktionsapparate eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase geeignet sind. Als Beispiele seien Rührkessel und Strahlschlaufen-

45

## 5

reaktor genannt. Bevorzugt ist der Einsatz eines kaskadierten Reaktors.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, die Hydrolyse in Gegenwart eines sauren Katalysators durchzuführen, da dieser die Hydrolysegeschwindigkeit signifikant erhöht. Als saure Katalysatoren können dabei die gebildete Ameisensäure oder zusätzliche Katalysatoren eingesetzt werden. Die zusätzlichen Katalysatoren können homogener oder heterogener Natur sein. Als Beispiele heterogener Katalysatoren seien saure Ionenaustauscher, wie etwa Polysulfonsäuren oder Poly(perfluoralkylen)sulfonsäuren (z.B. Nafion® von Du Pont) und als Beispiele homogener Katalysatoren starke anorganische oder organische Säuren, wie etwa Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Alkyl- und Tolylsulfonsäuren genannt. Werden homogene Katalysatoren eingesetzt, so sind diese im Allgemeinen in einer Folgestufe abzutrennen. Je nach gewünschter Reinheit der herzustellenden ameisen-sauren Formiate ist es aber gegebenenfalls auch möglich, diese im System zu belassen. In diesem Fall finden sich die sauren Katalysatoren üblicherweise in Form ihrer Salze im ameisen-sauren Formiat wieder. Besonders bevorzugt wird die partielle Hydrolyse in Gegenwart von Ameisensäure als sauren Katalysator durchgeführt, wodurch die Zugabe eines zusätzlichen Katalysators und dessen anschließende Abtrennung beziehungsweise die eventuelle Verunreinigung der ameisen-sauren Formiate entfällt. Im Allgemeinen stellt man hierzu am Reaktoreingang eine Ameisensäure-Konzentration von etwa 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das vorliegende, flüssige, Wasser und Ameisensäuremethylester enthaltende Gemisch, durch eine gezielte Zugabe von Ameisensäure beziehungsweise eines Ameisensäure enthaltenden Stroms ein.

30

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren bei der Hydrolyse einzusetzende Molverhältnis von Ameisensäuremethylester zu Wasser beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, setzt man bevorzugt einen Überschuss an Wasser ein, wie beispielsweise auch aus der Lehre von EP-A 0 017 866 hervorgeht. Bevorzugt führt man in der Verfahrensstufe (a) den Ameisensäuremethylester und das Wasser in einem Molverhältnis von 0,1 bis 1 und besonders bevorzugt von 0,15 bis 0,3 zu.

40 Das aus der partiellen Hydrolyse erhaltene Reaktionsgemisch enthält somit nicht-umgesetzten Ameisensäuremethylester, Ameisensäure, Methanol sowie aufgrund des bevorzugten Einsatzes eines Wasser-Überschusses Wasser. Bevorzugt enthält das wässrige Reaktionsgemisch 5 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Mol-%  
45 Ameisensäure, 3 bis 30 Mol-%, besonders bevorzugt 6 bis 12 Mol-%

## 6

Ameisensäuremethylester und 6 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Mol-% Methanol.

## Verfahrensstufe (b)

5

- In der Verfahrensstufe (b) wird aus dem in der Verfahrensstufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisch Ameisensäuremethylester und Methanol unter Bildung eines Ameisensäure und Wasser enthaltenden Stroms destillativ abgetrennt. Ameisensäuremethylester und Methanol können dabei prinzipiell zusammen in Form eines Stroms oder getrennt in Form eines Ameisensäuremethylester enthaltenden Stroms und eines Methanol enthaltenden Stroms abgetrennt werden. Im Allgemeinen werden Ameisensäuremethylester und Methanol im oberen Teil der Kolonne getrennt oder zusammen entnommen. Der Ameisensäure und Wasser enthaltende Strom wird im Allgemeinen aus dem Sumpf entnommen. Bevorzugt ist in der Verfahrensstufe (b) die gemeinsame Abtrennung eines Ameisensäuremethylester und Methanol enthaltenden Stroms.
- Die Auslegung und der Betrieb der Destillationskolonne ist in erster Linie abhängig von der Zusammensetzung des zugeführten Stroms sowie den gewünschten Reinheiten der beiden Produktströme und kann vom Fachmann in bekannter Art und Weise ermittelt werden.
- Der in der Verfahrensstufe (b) abgetrennte Ameisensäuremethylester wird bevorzugt zur Verfahrensstufe (a) rückgeführt. Werden in der Verfahrensstufe (b), wie bevorzugt, Ameisensäuremethylester und Methanol zusammen in Form eines gemeinsamen Stroms abgetrennt, so wird bevorzugt der Ameisensäuremethylester vor dessen Rückführung destillativ von Methanol weitgehend befreit. Dies erfolgt im Allgemeinen in einer an die Kolonne der Verfahrensstufe (b) nachgeschalteten Kolonne. Da die Herstellung von Ameisensäuremethylester im Allgemeinen durch Carbonylierung von Methanol erfolgt, ist es besonders vorteilhaft, den verbleibenden Methanol enthaltenden Strom als Einsatzstoff für die Ameisensäuremethylester-Herstellung zurückzuführen, wobei das zurückzuführende Methanol bei dieser Variante durchaus auch noch restliche Mengen an Ameisensäuremethylester enthalten kann. Somit ist es in der Gesamtbilanz lediglich erforderlich, die geringen Methanol-Verluste durch frisches Methanol zu ersetzen.

45

## Verfahrensstufe (c)

In der Verfahrensstufe (c) wird der, die Ameisensäure und das Wasser enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe (b) mit dem entsprechenden Formiat unter Bildung eines, das Ameisensäure Formiat und Wasser enthaltenden Gemischs zusammengebracht.

Die einzusetzenden Formiate können im Allgemeinen wiedergegeben werden durch die allgemeine Formel (II)

10



in der M und x die unter (I) genannte Bedeutung besitzen. Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren Natriumformiat, Kaliumformiat und/oder Kalziumformiat und besonders bevorzugt Natriumformiat und/oder Kaliumformiat ein.

Die Art der Zugabe der einzusetzenden Formiate ist beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. Sie können in fester oder flüssiger, als Reinsubstanz, als Substanzgemisch oder als Lösung zugegeben werden. Als Beispiele seien die Zugabe in Form wässriger Lösungen (z.B. wässrige Lösungen der Alkaliformiate) und die Zugabe in Form fester Verbindungen (z.B. Pulver der Alkaliformiate) genannt. Bevorzugt ist die Zugabe in Form der wässrigen Lösungen.

Die Reihenfolge der Zugaben des Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Stroms aus der Verfahrensstufe (b) und des entsprechenden Formiats ist beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. Insbesondere ist es möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, den die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) vor dem Zusammenbringen einer Aufkonzentration an Ameisensäure zu unterziehen. Hierzu sei insbesondere die Entfernung eines Teils des vorhandenen Wassers durch Verdampfung, bevorzugt durch Abdestillation, genannt.

Temperatur und Druck sind für das Zusammenbringen in der Verfahrensstufe (c) im Allgemeinen unwesentlich. Im Allgemeinen erfolgt das Zusammenbringen bei einer Temperatur von 0 bis 150°C und einem Druck von 0,01 bis 0,3 MPa abs.

Als Apparate können prinzipiell alle Apparate eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase sowie gegebenenfalls für Umsetzungen in der Flüssigphase unter gleichzeitiger Abtrennung einer verdampfenden Komponente geeignet sind. Als Beispiele seien Rührkessel, Strahlschlaufenreaktoren und Kolonnen genannt. Des Weiteren ist es beispielsweise auch möglich, die beiden



## 8

Ströme durch Zusammenfluss innerhalb einer Rohrleitung, vorteilhafterweise mit nachgeschalteter Mischstrecke, zu vereinen. Ferner ist es auch möglich, die beiden Ströme in dem Apparat zusammenzuführen, in dem auch die Isolation von festem Ameisensauren Formiat erfolgt.

Das durch Zusammenbringen des, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) und des entsprechenden Formiats erhaltene Gemisch enthält das Ameisensaure Formiat in Form einer wässrigen Lösung, gegebenenfalls mit bereits ausgefallenem Ameisensauren Formiat als Feststoff. Je nach Bedarf kann es in dieser Form abgefüllt, gelagert, transportiert und/oder für entsprechende Formulierungen oder Anwendungen eingesetzt werden. Des Weiteren kann das Ameisensaure Formiat durch nachgeschaltete Verfahrensschritte weiter aufkonzentriert beziehungsweise als Feststoff isoliert werden.

Bevorzugt ist eine Variante, bei der man in der Verfahrensstufe (c)

20

(i) den, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) zusammen mit der aus Schritt (iv) zurückgeführten Mutterlauge in einer Kolonne oder einem Verdampfer unter destillativer Abtrennung von Wasser aufkonzentriert;

25

(ii) den aus Schritt (i) durch Aufkonzentration gewonnen, Ameisensäure, Wasser und Formiat enthaltenden Strom mit dem entsprechenden Formiat unter Bildung eines, das Ameisensaure Formiat und Wasser enthaltende Gemisch zusammenbringt;

30

(iii) festes Ameisensaures Formiat aus dem aus Schritt (ii) erhaltenen Ameisensauren Formiat und Wasser enthaltenden Gemisch durch Kristallisation abscheidet und dieses isoliert; und

35

(iv) die erhaltene Mutterlauge zu Schritt (i) zurückführt.

Die Kolonne beziehungsweise der Verdampfer in Schritt (i) ist im Allgemeinen derart zu betreiben ist, dass ein Teil des zugeführten Wassers, beispielsweise über Kopf, abgezogen werden kann. Der verbleibende, Ameisensäure, Wasser und Formiat enthaltende Strom weist im Allgemeinen einen Wassergehalt von 10 bis 40 Gew.-% auf und wird als Sumpfprodukt entnommen. Die genannte Fahrweise besitzt den Vorteil einer gewissen Aufkonzentrierung des die Ameisensäure und das Formiat enthaltenden Stroms. Das aus der Kolonne

40

45

## 9

oder dem Verdampfer entnommene Wasser wird vorteilhafterweise der Hydrolysestufe in Verfahrensschritt (a) zurückgeführt und der Überschuss aus dem Verfahren abgezogen. Die Auslegung der Kolonne beziehungsweise des Verdampfers erfolgt in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

Das Zusammenbringen des, durch Aufkonzentration gewonnen, Ameisensäure, Wasser und Formiat enthaltenden Strom mit dem entsprechenden Formiat unter Bildung eines, das Ameisensäure Formiat und Wasser enthaltende Gemischs in Schritt (ii) kann beispielsweise zwischen der Kolonne und dem Kristallisationsapparat, beispielsweise durch Zusammenführung zweier Leitungen oder in einem separaten Mischapparat, oder im Kristallisationsapparat selbst erfolgen. Das entsprechende Formiat wird dabei bevorzugt als wässrige Lösung eingesetzt.

Die Durchführung der Kristallisation ist dem Fachmann allgemein bekannt, wobei die genaue Auslegung und Fahrweise in der üblichen Art und Weise erfolgen kann. Im Allgemeinen führt man die Kristallisation bei einer Temperatur im Bereich von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+80^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  durch. In der Regel nimmt die Menge an auskristallisiertem Produkt mit fallender Temperatur zu. Die Kristallisation kann prinzipiell in allen bekannten Apparaten hierzu durchgeführt werden. Die genannte Ausführungsform ist besonders vorteilhaft einsetzbar zur Abtrennung von Ameisensäuren Formiaten, welche in der gewünschten Zusammensetzung kristallisierbar sind. Als relevante Beispiele seien Kaliumdiformiat ( $\text{HCOOK} * \text{HCOOH}$ ), Natriumdiformiat ( $\text{HCOONa} * \text{HCOOH}$ ), Natriumtetraformiat ( $\text{HCOONa} * 3 \text{HCOOH}$ ) oder deren Gemische genannt. Die Abtrennung der auskristallisierten Formiate oder Ameisensäuren Formiate geschieht im Allgemeinen durch die üblichen und bekannten Methoden, wie beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation.

Die Mutterlauge, welche bei der Kristallisation des festen Ameisensäuren Formiats anfällt, wird in Schritt (iv) zu Schritt (i) zurückgeführt. Da diese noch einen beträchtlichen Anteil an Wertprodukt enthält, wird somit auch dessen Isolierung sichergestellt. Alternativ ist jedoch auch möglich, das in der Mutterlauge befindliche Wertprodukt auf andere Art und Weise zu nutzen, beispielsweise durch direkte Nutzung als Lösung.

Ebenfalls bevorzugt ist eine Variante, bei der man in der Verfahrensstufe (c)

## 10

- (i) den, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) mit dem entsprechenden Formiat zu einem, das ameisensaure Formiat und Wasser enthaltende Gemisch in einer Kolonne oder einem Verdampfer unter destillativer Abtrennung von Wasser zusammenbringt; und
- (ii) festes ameisensaures Formiat aus dem aus Schritt (i) erhaltenen ameisensauren Formiat und Wasser enthaltenden Gemisch durch Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation abscheidet und dieses isoliert.

Das Zusammenbringen der beiden Ströme in Schritt (i) kann vor der Kolonne beziehungsweise dem Verdampfer, beispielsweise durch Zusammenführung zweier Leitungen oder in einem separaten Mischapparat, oder in der Kolonne beziehungsweise dem Verdampfer, beispielsweise durch zwei getrennte Zuführungen, erfolgen. Das entsprechende Formiat wird dabei bevorzugt als wässrige Lösung eingesetzt.

Die Kolonne beziehungsweise der Verdampfer in Schritt (i) ist im Allgemeinen derart zu betreiben ist, dass ein Teil des zugeführten Wassers, beispielsweise über Kopf, abgezogen werden kann. Das verbleibende, ameisensaure Formiat enthaltende Gemisch, welches im Allgemeinen einen Wassergehalt von 0,5 bis 30 Gew.-% aufweist, wird als Sumpfprodukt entnommen. Insbesondere bei der Isolierung des ameisensauren Formiats mittels Schmelzkristallisation wird im Sumpfprodukt ein geringer Wassergehalt von im Allgemeinen  $\leq 1$  Gew.-% eingestellt. Die genannte Fahrweise besitzt den Vorteil einer gewissen Aufkonzentrierung des, das ameisensaure Formiat enthaltenden Stroms. Das aus der Kolonne oder dem Verdampfer entnommene Wasser wird vorteilhafterweise der Hydrolysestufe in Verfahrensschritt (a) zurückgeführt und der Überschuss aus dem Verfahren abgezogen. Die Auslegung der Kolonne beziehungsweise des Verdampfers erfolgt in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

Die Durchführung der Sprühgranulation, Sprühtrocknung und Schmelzkristallisation ist dem Fachmann allgemein bekannt, wobei die genaue Auslegung und Fahrweise in der üblichen Art und Weise erfolgen kann. Auch die oben genannten Methoden sind besonders vorteilhaft einsetzbar zur Abtrennung von ameisensauren Formiaten, welche in der gewünschten Zusammensetzung kristallisierbar sind. Als relevante Beispiele seien Kaliumdiormiat ( $\text{HCOOK} * \text{HCOOH}$ ), Natriumdiormiat ( $\text{HCOONa} * \text{HCOOH}$ ), Natriumtetraformiat ( $\text{HCOONa} * 3 \text{HCOOH}$ ) oder deren Gemische genannt.

## 11

- Da bei der Sprühgranulation, der Sprühtrocknung sowie der Schmelzkristallisation vorteilhafterweise ein wässriges ameisen-saures Formiat mit einem geringen Wassergehalt eingesetzt werden kann, wird im Allgemeinen auch nur ein geringer Anteil an Kondensat beziehungsweise freier Ameisensäure erhalten. Je nach der anfallenden Menge und der vorliegenden Restkonzentration an ameisen-sauren Formiat ist es gegebenenfalls auch vorteilhaft, den Strom nicht rückzuführen, sondern aus dem System auszuschleusen.
- 10 Die entsprechenden Formiate, welche beim erfindungsgemäßen Verfahren der Verfahrensstufe (c) zuzuführen sind, können auf unterschiedlichste Art und Weise hergestellt sein. Eine allgemeine Übersicht über bekannte und technisch relevante Verfahren zur Herstellung von Formiaten ist beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID, Derivatives, Salts" gegeben. Weitere geeignete Herstellverfahren sind beispielsweise auch in US 3,262,973 beschrieben.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt führt man das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durch.
- 25 Bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als ameisen-saures Formiat ameisen-saure Metallformiate, besonders bevorzugt ameisen-saures Kaliumformiat, ameisen-saures Natriumformiat, ameisen-saures Kalziumformiat oder deren Gemische und ganz besonders bevorzugt Kaliumdiformiat ( $\text{HCOOK} \cdot \text{HCOOH}$ ), Natriumdiformiat
- 30 ( $\text{HCOONa} \cdot \text{HCOOH}$ ), Natriumtetraformiat ( $\text{HCOONa} \cdot 3 \text{HCOOH}$ ) oder deren Gemische her.
- Die ameisen-sauren Formiate werden im Allgemeinen in Form ihrer Lösungen oder kristallin als Feststoffe hergestellt. Sie können
- 35 gegebenenfalls noch mit weiteren Komponenten, wie beispielsweise weiteren Formiatsalzen versetzt werden. Bei den kristallinen ameisen-sauren Formiaten ist es in der Regel für die Lagerung, den Transport und den Einsatz vorteilhaft, diese zusammen mit einem Trocknungsmittel, beispielsweise Silicate oder Stärke, zu einem
- 40 partikulären Kompaktat oder diversen Formkörpern, wie etwa Tabletten oder Kugeln, zu verdichten.
- Bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als ameisen-saures Formiat ein ameisen-saures Metallformiat her und gewinnt
- 45 das in der Verfahrensstufe (c) zuzuführende Metallformiat durch Carbonylierung des entsprechenden Metallhydroxids.

## 12

Das Ameisensaure Metallformiat enthält dabei als mögliche anorganische Kationen im Allgemeinen die ein- und/oder mehrwertigen Metallkationen der Metalle aus der Gruppe 1 bis 14 des Periodensystems, wie beispielsweise Lithium ( $\text{Li}^+$ ), Natrium ( $\text{Na}^+$ ), Kalium ( $\text{K}^+$ ), Cäsium ( $\text{Cs}^+$ ), Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Kalzium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) und Barium ( $\text{Ba}^{2+}$ ) und bevorzugt Natrium ( $\text{Na}^+$ ), Kalium ( $\text{K}^+$ ), Cäsium ( $\text{Cs}^+$ ) und Kalzium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Die genannte Carbonylierung erweist sich insbesondere als besonders vorteilhaft, da sie den Einsatz gut und einfach zugänglicher Einsatzstoffe ermöglicht und technisch einfach durchzuführen ist. So lässt sich beispielsweise gemäß A.F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag Berlin New York, 1985, 91. - 100. Auflage, Seite 722 Natriumformiat durch Einleiten von Kohlenmonoxid in Natronlauge bei 150 bis 170°C und einem Druck von 3 bis 4 bar und gemäß Seite 947 desselben Lehrbuchs Kaliumformiat durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf eine wässrige Lösung von Kaliumsulfat und Ätzkalk bei 230°C und 30 bar herstellen. Nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 electronic release, Chapter "FORMIC ACID, Production, Other Processes" kann Natriumformiat beispielsweise durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf wässrige Natronlauge bei 180°C und 1,5 bis 1,8 MPa unter Einsatz eines Reaktionsturms gewonnen werden. Die wässrige Natronlauge rieselt dabei von oben nach unten, wohingegen das Kohlenmonoxid im Gegenstrom von unten nach oben strömt.

Im Allgemeinen erfolgt die bevorzugte Carbonylierung zu den entsprechenden Metallformiaten beim erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von 20 bis 250°C, bevorzugt von 30 bis 160°C und besonders bevorzugt von 90 bis 120°C sowie bei einem Druck von 0,1 bis 12 MPa abs und bevorzugt von 0,3 bis 6 MPa abs.

Als Katalysator wird mindestens ein Katalysator aus der Gruppe der Alkohole und Ameisensäureester eingesetzt. Prinzipiell sind alle Katalysatoren geeignet, in denen sich die Metallhydroxide gut lösen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise gesättigte lineare  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkanole, ungesättigte lineare  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkanole, gesättigte verzweigte  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkanole und ungesättigte verzweigte  $\text{C}_4$ -Alkanole, sowie deren Ameisensäureester. Wird ein Alkohol im Gemisch mit einem Ameisensäureester als Katalysator eingesetzt, so wird meist der Ameisensäureester dieses Alkohols eingesetzt. Bevorzugt werden gesättigte lineare  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkanole und gesättigte verzweigte  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkanole, besonders bevorzugt wird Methanol verwendet. Der Katalysator wird im Allgemeinen in einer Konzentration von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-%, beson-

## 13

ders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionslösung, eingesetzt.

Im Vergleich zu sonst üblichen Verfahren zur Formiat-Herstellung kann in höheren Konzentrationsbereichen des Metallhydroxids und tendenziell bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden. Da die Reaktion durch den Stoffübergang limitiert ist, lassen sich durch gute Durchmischung, beispielsweise unter Einsatz von Mischdüsen, höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen.

Die Umsetzung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Bevorzugt ist die kontinuierliche Umsetzung. Im Allgemeinen wird die Reaktion so geführt, dass das Metallhydroxid nahezu quantitativ zu Metallformiat umgesetzt wird. Die Reaktion wird vorteilhafterweise so lange geführt, bis der Anteil des Metallhydroxids in der Reaktionslösung unter 0,1 Gew.-%, bevorzugt unter 0,04 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,01 Gew.-% liegt.

Die Umsetzung kann prinzipiell in jeder Art von Reaktionsapparat durchgeführt werden. Bevorzugt wird sie in einem Rührkessel mit Begasungseinrichtung, in einer Blasensäule oder einem Schlaufenreaktor durchgeführt. Besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Schlaufenreaktor oder einer Blasensäule, ganz besonders bevorzugt in einem Schlaufenreaktor, da hier aufgrund der großen Phasengrenzfläche zwischen der Metallhydroxid und Katalysator enthaltenden wasserhaltigen Lösung und dem eingebrachten Kohlenmonoxid eine hohe Absorptionsgeschwindigkeit und damit auch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Beim Einsatz einer Blasensäule kann das Kohlenmonoxid beispielsweise im oberen Bereich (Gleichstromfahrweise) als auch im unteren Bereich (Gegenstromfahrweise) zugeführt werden.

Die Metallhydroxide werden in der Regel als wässrige Lösung eingesetzt. Die Konzentration dieser Metallhydroxid-Lösungen beträgt im Allgemeinen 25 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 48,5 bis 50 Gew.-%. Die wässrige Lösung kann auch mehrere Metallhydroxide enthalten. An die Reinheit der eingesetzten Metallhydroxid-Lösungen werden im Allgemeinen keine besonderen Anforderungen gestellt. Im Allgemeinen können daher technische Metallhydroxid-Lösungen verwendet werden. Das bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch mit reinen Metallhydroxid-Lösungen durchführen. Bevorzugt sind die Hydroxide von Natrium, Kalium und/oder Kalzium.

## 14

Kohlenmonoxid kann sowohl als Einzelkomponente als auch im Gemisch mit anderen Gasen, beispielsweise Stickstoff oder Edelgase, eingesetzt werden. Wird Kohlenmonoxid im Gemisch mit anderen Gasen eingesetzt, so sollte der Anteil des Kohlenmonoxids im Gasgemisch mindestens 5 Vol-%, bevorzugt mindestens 10 Vol-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Vol-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Vol-% betragen. Der Kohlenmonoxid-Partialdruck bei der Umsetzung sollte im Allgemeinen 0,1 bis 12 MPa und bevorzugt 2 bis 6 MPa betragen. An die Reinheit des verwendeten Kohlenmonoxids beziehungsweise eines entsprechenden Kohlenmonoxid-haltigen Gasgemisches werden im Allgemeinen keine besonderen Anforderungen gestellt. Die Reaktion läßt sich daher sowohl mit reinem als auch mit technischem Kohlenmonoxid beziehungsweise Kohlenmonoxid-haltigen Gasgemischen durchführen.

15

Durch die genannte Reaktionsführung ist gewährleistet, daß es nicht zum Auskristallisieren oder Ausfällen von Metallformiat kommt, so dass die Reaktionsmischung während der Dauer der Reaktion als Lösung vorliegt und das Ausfallen von Feststoffen sowie die Verstopfung von Rohrleitungen vermieden wird.

Die durch die beschriebene Carbonylierung erhaltenen Metallformiate liegen im Allgemeinen in einer Konzentration von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 40 bis 70 Gew.-% in der Reaktionslösung vor.

Besonders bevorzugt (i) führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Carbonylierung in Gegenwart von Methanol als Katalysator durch, (ii) trennt das erhaltene Metallformiat, Wasser und Methanol enthaltende Reaktionsgemisch zusammen mit den Methanol und gegebenenfalls Ameisensäuremethylester enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) destillativ in einen Methanol enthaltenden Strom, gegebenenfalls in einen Ameisensäuremethylester enthaltenden Strom und einen das Metallformiat und Wasser enthaltenden Strom und (iii) führt den erhaltenen, das Metallformiat und Wasser enthaltenden Strom der Verfahrensstufe (c) zu.

Bevorzugt führt man Schritt (ii) in einer Kolonne durch, in der man den Methanol und gegebenenfalls Ameisensäuremethylester enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) als Feed zuführt und das, durch die Carbonylierung erhaltene Metallformiat, Wasser und Methanol enthaltende Reaktionsgemisch unterhalb des oben genannten Feeds zuführt. Die leicht siedenden Komponenten Ameisensäuremethylester und Methanol strömen dabei nach oben, wohingegen das Metallformiat und Wasser nach unten strömt und als Sumpfprodukt entnommen wird. Die am niedrigsten siedende Komponente wird als Kopfprodukt entnommen. Wird aus der Verfahrensstufe (b) ein Me-

## 15

thanol als auch Ameisensäuremethylester enthaltender Strom zugeführt, wie es besonders bevorzugt ist, so wird als Kopfprodukt der Kolonne ein Ameisensäuremethylester enthaltender Strom entnommen. Dieser wird bevorzugt zur Hydrolyse zur Verfahrensstufe 5 (a) rückgeführt. Der Methanol enthaltende Strom wird dabei im oberen Bereich der Kolonne als Seitenstrom gewonnen. Da die Herstellung von Ameisensäuremethylester im Allgemeinen durch Carbonylierung von Methanol erfolgt, ist es besonders vorteilhaft, den Methanol enthaltenden Strom als Einsatzstoff für die Ameisensäuremethylester-Herstellung zurückzuführen, wobei das zurückzuführende Methanol bei dieser Variante durchaus auch noch restliche Mengen an Ameisensäuremethylester enthalten kann. Somit ist es in der Gesamtbilanz lediglich erforderlich, die geringen Methanol-Verluste durch frisches Methanol zu ersetzen.

15

Es sei betont, dass bei der beschriebenen Abtrennung und Rückführung des Methanol enthaltenden Stroms zur Ameisensäuremethylester-Herstellung noch weitere Schritte zwischengeschaltet sein können. So ist es gegebenenfalls von Vorteil, in Schritt (ii) einen noch Ameisensäuremethylester enthaltenden Methanol-Strom zu gewinnen und diesen in einer nachgeschalteten Kolonne vom restlichen Ameisensäuremethylester zu trennen, wobei dieser im Allgemeinen ebenfalls zur Hydrolyse zur Verfahrensstufe (a) rückgeführt wird. Das Methanol enthaltende Sumpfprodukt dieser nachgeschalteten Kolonne wird dann im Allgemeinen der Ameisensäuremethylester-Herstellung zugeführt, wobei die zur Katalyse der Carbonylierung erforderliche Menge an Methanol dem Carbonylierungsreaktor zugeführt werden kann.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform, deren vereinfachtes Verfahrensfließbild in Abbildung 1 dargestellt ist, gibt man über Leitung (1) Ameisensäuremethylester sowie vom Verfahren rückgeführtes, Ameisensäure enthaltendes Wasser dem kaskadierten Hydrolysereaktor (A) zu. Im Allgemeinen werden die beiden Edukte 35 vorgemischt (wie im Fließbild dargestellt) oder getrennt in einem Wärmetauscher auf die gewünschte Eintrittstemperatur gebracht. Das aus der Hydrolysestufe (Verfahrensstufe (a)) stammende Reaktionsgemisch, welches nicht-umgesetzten Ameisensäuremethylester, Wasser, Ameisensäure und Methanol enthält, wird über Leitung (2) 40 der Kolonne (B) zugeführt, in der eine destillative Trennung des Reaktionsgemischs in einen Ameisensäuremethylester und Methanol enthaltenden Kopfstrom und einen wässrige Ameisensäure enthaltenden Sumpfstrom erfolgt (Verfahrensstufe (b)). Der Ameisensäuremethylester und Methanol enthaltende Kopfstrom wird über Leitung 45 (3) der Kolonne (C) zugeführt. Des Weiteren wird der Kolonne (C) unterhalb der Zulaufstelle des Ameisensäuremethylester und Methanol enthaltenden Stroms über Leitung (12) das Metallformiat, Was-



## 16

ser und Methanol enthaltende Reaktionsgemisch aus der Carbonylierung zugeführt. Über Kopf von Kolonne (C) wird über Leitung (4) Ameisensäuremethylester gewonnen und zur Hydrolyse zur Verfahrensstufe (a) rückgeführt. Über einen Seitenabzug im oberen Bereich der Kolonne wird ein Ameisensäuremethylester enthaltender Methanol-Strom gewonnen und über Leitung (6) der Kolonne (D) zugeführt. In dieser erfolgt die Trennung in einen Ameisensäuremethylester-Kopfstrom, welcher über Leitung (7) ebenfalls zur Hydrolyse zur Verfahrensstufe (a) rückgeführt wird, und in einem Methanol-Sumpfstrom, welcher über Leitung (5) zur Ameisensäuremethylester-Herstellung rückgeführt wird, wobei die zur Katalyse der Carbonylierung erforderliche Menge an Methanol dem Carbonylierungsreaktor zugeführt wird. Die Carbonylierung zur Herstellung des entsprechenden Formiats erfolgt in Reaktor (H). Diesem werden über Leitung (8) wässriges Metallhydroxid, besonders bevorzugt Kaliumhydroxidlösung, und über Leitung (9) Kohlenmonoxid zugeführt. Leitung (10) dient in erster Linie zur Druckhaltung und gegebenenfalls zur Ausschleusung eines Purge-Stroms. Am unteren Ende der Kolonne (C) wird ein Teil des Wassers entnommen und über Leitung (11) zur Hydrolysestufe zurückgeführt. Als Sumpfstrom wird eine wässrige Metallformiatlösung erhalten. Der die wässrige Ameisensäure enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe (b) wird über Leitung (14) der Kolonne (E) zugeführt. Gegebenenfalls erfolgt über Leitung (13) und (13b) auch eine Zufuhr eines Teils der wässrigen Metallformiatlösung aus Kolonne (C). Die Kolonne (E) wird vorteilhafterweise derart betrieben, dass als Sumpfstrom ein aufkonzentriertes, Ameisensäure, Metallformiat und Wasser enthaltendes Gemisch mit einem Wassergehalt von im Allgemeinen 10 bis 40 Gew.-% erhalten wird. Ein Teil des Wassers wird der Kolonne (E) in Form eines Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms als Kopfprodukt entnommen und über Leitung (19) zur Hydrolysestufe zurückgeführt. Ein Teil der geringen Mengen an Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms kann dabei optional über Leitung (18) aus dem System entnommen werden. Das Sumpfstrom der Kolonne (E) wird über Leitung (15) einem zur Kristallisation geeigneten Apparat (G), beispielsweise einem sogenannten Kühltische-Kristaller, zugeführt. Über Leitung (13a) erfolgt die Zufuhr der wässrigen Metallformiatlösung aus Kolonne (C). Die Zufuhr kann dabei beispielsweise im unteren Bereich der Kolonne (E), durch Zusammenführung zweier Leitungen (wie in Abbildung 1 dargestellt) oder direkt im Kristallisationsapparat erfolgen. Die Kristallisation erfolgt in erster Linie durch Temperaturabsenkung. Die erhaltenen Kristalle werden zusammen mit der überstehenden Lösung zur Abtrennung dem Apparat (F) zugeführt. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung durch Zentrifugation. Die abgetrennten Kristalle werden über Leitung (16) entnommen und können beispielsweise in optionalen Folgestufen getrocknet und/oder konfek-

## 17

tioniert werden. Die erhaltene Mutterlauge wird über Leitung (17) zur Kolonne (E) zurückgeführt.

In einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform, deren vereinfachtes Verfahrensfließbild in Abbildung 2 dargestellt ist, führt man die Verfahrensstufen (a) und (b) sowie die Herstellung des Metallformiats, bevorzugt des Kaliumformiats, und den Betrieb der Kolonnen (C) und (D) wie in der zuvor beschriebenen, besonders bevorzugten Ausführungsform durch. Der, die wässrige Ameisensäure enthaltende Strom aus der Verfahrensstufe (b) wird über Leitung (14) und der, die wässrige Metallormiatlösung enthaltende Strom aus Kolonne (C) über Leitung (13) der Kolonne (E) zugeführt. Die Kolonne (E) wird vorteilhafterweise derart betrieben, dass als Sumpfprodukt ein aufkonzentriertes, Ameisensäure, Metallformiat und Wasser enthaltendes Gemisch mit einem Wassergehalt von im Allgemeinen 0,5 bis 30 Gew.-% erhalten wird. Ein Teil des zugeführten Wassers wird der Kolonne (E) in Form eines Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms als Kopfprodukt entnommen und über Leitung (19) zur Hydrolysestufe zurückgeführt. Ein Teil des geringen Mengen an Ameisensäure enthaltenden Wasser-Stroms kann dabei optional über Leitung (18) aus dem System entnommen werden. Das Sumpfprodukt der Kolonne (E) wird über Leitung (15) einem zur Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation geeigneten Apparat (G) zugeführt. Das erhaltene feste ameisen-saure Formiat wird über Leitung (16) entnommen und kann beispielsweise in optionalen Folgestufen weiter getrocknet und/oder konfektio-niert werden. Das erhaltene Kondensat kann optional über Leitung (17) zur Kolonne (E) zurückgeführt oder aus dem System ausgeschleust werden.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung ameisen-saurer Formiate in industriellem Maßstab in hoher Ausbeute und hoher Raum-Zeit-Ausbeute, bei gleichzeitig großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe bei einfacher Verfahrensgestaltung und niedrigen Investitionskosten. Das Verfahren besitzt des Weiteren den entscheidenden Vorteil, dass die erforderliche Ameisensäure direkt aus dem Ameisensäuremethylester ohne den kostenintensiven und apparativ aufwändigen Umweg über die konzentrierte Ameisensäure gewonnen werden kann, wohingegen das erforderliche Formiat beispielsweise in einfacher Art und Weise durch Carbonylierung unter Einsatz gut und einfach zugänglicher Edukte gewonnen werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher verfahrenstechnisch einfach durchführbar und weist gegenüber den Verfahren unter direktem Einsatz von konzentrierter Ameisensäure nach dem Stand der Technik deutlich geringere Investitionskosten und einen deutlich niedrigeren Energiebedarf auf. Ferner kann teilweise auf den Ein-

## 18

satz hochlegierter Stähle verzichtet werden, da die ameisensauren Formiate weitaus weniger korrosiv sind als konzentrierte Ameisensäure.

5 Ferner ist Gegenstand der Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung der ameisensauren Formiate gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, umfassend

10 (a) einen, zur Hydrolyse von Ameisensäuremethylester geeigneten Reaktor (A);

15 (b) eine, zur destillativen Trennung eines Ameisensäuremethylester, Ameisensäure, Methanol und Wasser enthaltenden Stroms in Ameisensäuremethylester, Methanol und einen Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom geeignete Kolonne (B), welche zulaufseitig mit dem Reaktor (A) verbunden ist;

20 (c) eine, zur Abtrennung von Wasser aus einem Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom geeignete Kolonne (E), welche zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (B) verbunden ist.

Als geeigneter Reaktor (A) sei beispielsweise ein Rührkessel oder ein Strahlschlaufenreaktor genannt. Bevorzugt ist ein kaskadier-  
25 ter Reaktor. Die Auslegung des Reaktors (A) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

Die Auslegung der Kolonnen (B) und (E) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

30

Als Vorrichtung bevorzugt ist eine Vorrichtung, welche zusätzlich zu den oben genannten Merkmalen (a) bis (c)

35 (d) einen, zur Kristallisation von ameisensauren Formiat geeigneten Apparat (G), welcher zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (E) und mit einer Zufuhrmöglichkeit für wässrigem Formiat verbunden ist;

40 (f) einen, zur Abtrennung von Kristallen des ameisensauren Formiats geeigneten Apparat (F), welcher zulaufseitig mit Apparat (G) verbunden ist; und

(g) eine, zur Rückführung von Mutterlauge geeignete Verbindungs-  
45 leitung (17) zwischen Apparat (F) und Kolonne (E)

umfasst.

## 19

Die Auslegung der Apparate (G) und (F) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

Des Weiteren ist als Vorrichtung bevorzugt eine Vorrichtung, welche zusätzlich zu den oben genannten Merkmalen (a) bis (c)

(e) eine, zur Zuführung von wässrigem Formiat geeignete Zufuhrmöglichkeit an der Kolonne (E); und

10 (f) einen, zur Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation geeigneten Apparat (G), welcher zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (E) verbunden ist

umfasst.

15

Die Auslegung des Apparats (G) erfolgt nach der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen. Als Beispiele seien die Verwendung ameisensauren Formiate zur Konservierung und Ansäuerung von Gras, landwirtschaftlichen Pflanzen, Fisch sowie Fisch- und Fleischprodukten genannt, wie sie beispielsweise in WO 97/05783, WO 99/12435, WO 00/08929 und WO 01/19207 beschrieben sind.

Des Weiteren ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate zur Behandlung von Bioabfällen. Die Verwendung ameisensaurer Formiate zur Behandlung von Bioabfällen ist beispielsweise in WO 98/20911 beschrieben.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere, wie beispielsweise für Zuchtsauen, Mastschweine, Geflügel, Kälber, Kühe und Fische. Die genannte Verwendung ist beispielsweise in WO 96/35337 beschrieben. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Kaliumformiate, insbesondere von Kaliumdiformiat, als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere, insbesondere für Zuchtsauen und Mastschweine.

45 Als ganz besonder bevorzugte Mischungen für die bevorzugte Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ameisensauren Kaliumformiate als Additiv in der Tierernährung

## 20

und/oder als Wachstumsförderer für Tiere seien die folgenden zwei Zusammensetzungen genannt:

5		Mischung 1	Mischung 2
		(Gew.-%)	(Gew.-%)
	Kaliumdiформiat	20 bis 60	60 bis 99
	Natriumdiформiat/tetraformiat	20 bis 50	---
	Kalziumformiat	0 bis 25	0 bis 28
	Trocknungsmittel (Silicat oder Stärke)	0 bis 4	0 bis 4
10	Wasser	0 bis 5	0 bis 5

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Kaliumdiформiats als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere in Form eines Produkts  
15 der Zusammensetzung  $98,0 \pm 1$  Gew.-% Kaliumdiформiat,  $1,5 \pm 1$  Gew.-% Silicat und  $0,5 \pm 0,3$  Gew.-% Wasser.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten, da-  
5 durch gekennzeichnet, dass man
- (a) Ameisensäuremethylester mit Wasser partiell hydrolysiert;
- (b) aus dem in der Verfahrensstufe (a) erhaltenen Reaktions-  
10 gemisch Ameisensäuremethylester und Methanol unter Bil-  
dung eines Ameisensäure und Wasser enthaltenden Stroms  
destillativ abtrennt; und
- (c) den Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom aus der  
15 Verfahrensstufe (b) mit dem entsprechenden Formiat unter  
Bildung eines, das Ameisensaure Formiat und Wasser ent-  
haltenden Gemischs zusammenbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
20 in der Verfahrensstufe (a) den Ameisensäuremethylester und  
das Wasser in einem Molverhältnis von 0,1 bis 1 zuführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-  
net, dass man den in der Verfahrensstufe (b) abgetrennten  
25 Ameisensäuremethylester zur Verfahrensstufe (a) rückführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-  
net, dass man in der Verfahrensstufe (c)
- (i) den, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom  
30 aus der Verfahrensstufe (b) zusammen mit der aus  
Schritt (iv) zurückgeführten Mutterlauge in einer Ko-  
lonne oder einem Verdampfer unter destillativer Abtren-  
nung von Wasser aufkonzentriert;
- 35 (ii) den aus Schritt (i) durch Aufkonzentration gewonnen,  
Ameisensäure, Wasser und Formiat enthaltenden Strom mit  
dem entsprechenden Formiat unter Bildung eines, das  
Ameisensaure Formiat und Wasser enthaltende Gemisch zu-  
40 sammenbringt;

## 22

(iii) festes Ameisensaures Formiat aus dem aus Schritt (ii) erhaltenen Ameisensauren Formiat und Wasser enthalten- den Gemisch durch Kristallisation abscheidet und dieses isoliert; und

5

(iv) die erhaltene Mutterlauge zu Schritt (i) zurückführt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich- net, dass man in der Verfahrensstufe (c)

10

(i) den, die Ameisensäure und das Wasser enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) mit dem entsprechenden For- miat zu einem, das Ameisensaure Formiat und Wasser ent- haltende Gemisch in einer Kolonne oder einem Verdampfer unter destillativer Abtrennung von Wasser zusammen- bringt; und

15

(ii) festes Ameisensaures Formiat aus dem aus Schritt (i) erhaltenen Ameisensauren Formiat und Wasser enthalten- den Gemisch durch Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation abscheidet und dieses isoliert.

20

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich- net, dass man als Ameisensaures Formiat ein Ameisensaures Me- tallformiat herstellt und das in der Verfahrensstufe (c) zu- zuführende Metallformiat durch Carbonylierung des entspre- chenden Metallhydroxids gewinnt.

25

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man

30

(i) die Carbonylierung in Gegenwart von Methanol als Kata- lysator durchführt;

(ii) das erhaltene Metallformiat, Wasser und Methanol ent- haltende Reaktionsgemisch zusammen mit den Methanol und gegebenenfalls Ameisensäuremethylester enthaltenden Strom aus der Verfahrensstufe (b) destillativ in einen Methanol enthaltenden Strom, gegebenenfalls in einen Ameisensäuremethylester enthaltenden Strom und einen das Metallformiat und Wasser enthaltenden Strom trennt; und

35

40

(iii) den erhaltenen, das Metallformiat und Wasser enthalten- den Strom der Verfahrensstufe (c) zuführt.

45

## 23

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ameisensaures Formiat Ameisensaures Kaliumformiat, Ameisensaures Natriumformiat, Ameisensaures Kalziumformiat oder deren Gemische herstellt.

5

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ameisensaures Formiat Kaliumdiformiat, Natriumdiformiat, Natriumtetraformiat oder deren Gemische herstellt.

10

10. Vorrichtung zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten gemäß der Ansprüche 1 bis 9, umfassend:

15

- (a) einen, zur Hydrolyse von Ameisensäuremethylester geeigneten Reaktor (A);

20

- (b) eine, zur destillativen Trennung eines Ameisensäuremethylester, Ameisensäure, Methanol und Wasser enthaltenden Stroms in Ameisensäuremethylester, Methanol und einen Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom geeignete Kolonne (B), welche zulaufseitig mit dem Reaktor (A) verbunden ist;

25

- (c) eine, zur Abtrennung von Wasser aus einem Ameisensäure und Wasser enthaltenden Strom geeignete Kolonne (E), welche zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (B) verbunden ist.

30

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, umfassend

- (d) einen, zur Kristallisation von Ameisensauren Formiat geeigneten Apparat (G), welcher zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (E) und mit einer Zufuhrmöglichkeit für wässrigem Formiat verbunden ist;

35

- (f) einen, zur Abtrennung von Kristallen des Ameisensauren Formiats geeigneten Apparat (F), welcher zulaufseitig mit Apparat (G) verbunden ist; und

40

- (g) eine, zur Rückführung von Mutterlauge geeignete Verbindungsleitung (17) zwischen Apparat (F) und Kolonne (E).

12. Vorrichtung nach Anspruch 10, umfassend

45

- (e) eine, zur Zuführung von wässrigem Formiat geeignete Zufuhrmöglichkeit an der Kolonne (E); und



## 24

(f) einen, zur Sprühgranulation, Sprühtrocknung oder Schmelzkristallisation geeigneten Apparat (G), welcher zulaufseitig mit dem Kolonnensumpf der Kolonne (E) verbunden ist.

5

13. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Ameisensäuren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und/oder tierischen Stoffen.

10

14. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Ameisensäuren Formiate zur Behandlung von Bioabfällen.

15. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Ameisensäuren Formiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als

15

Wachstumsförderer für Tiere.

20

25

30

35

40

45

FIG.1

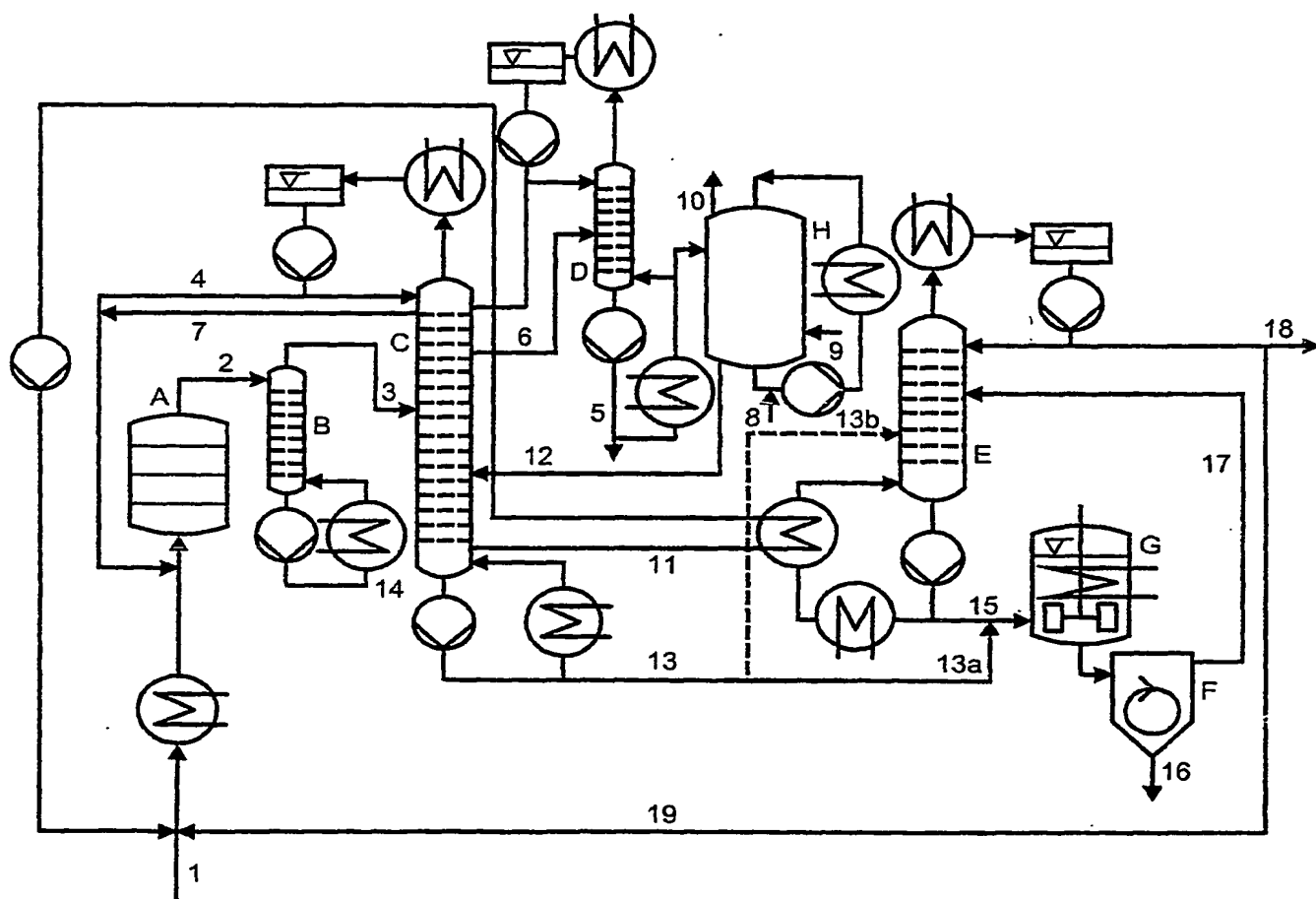
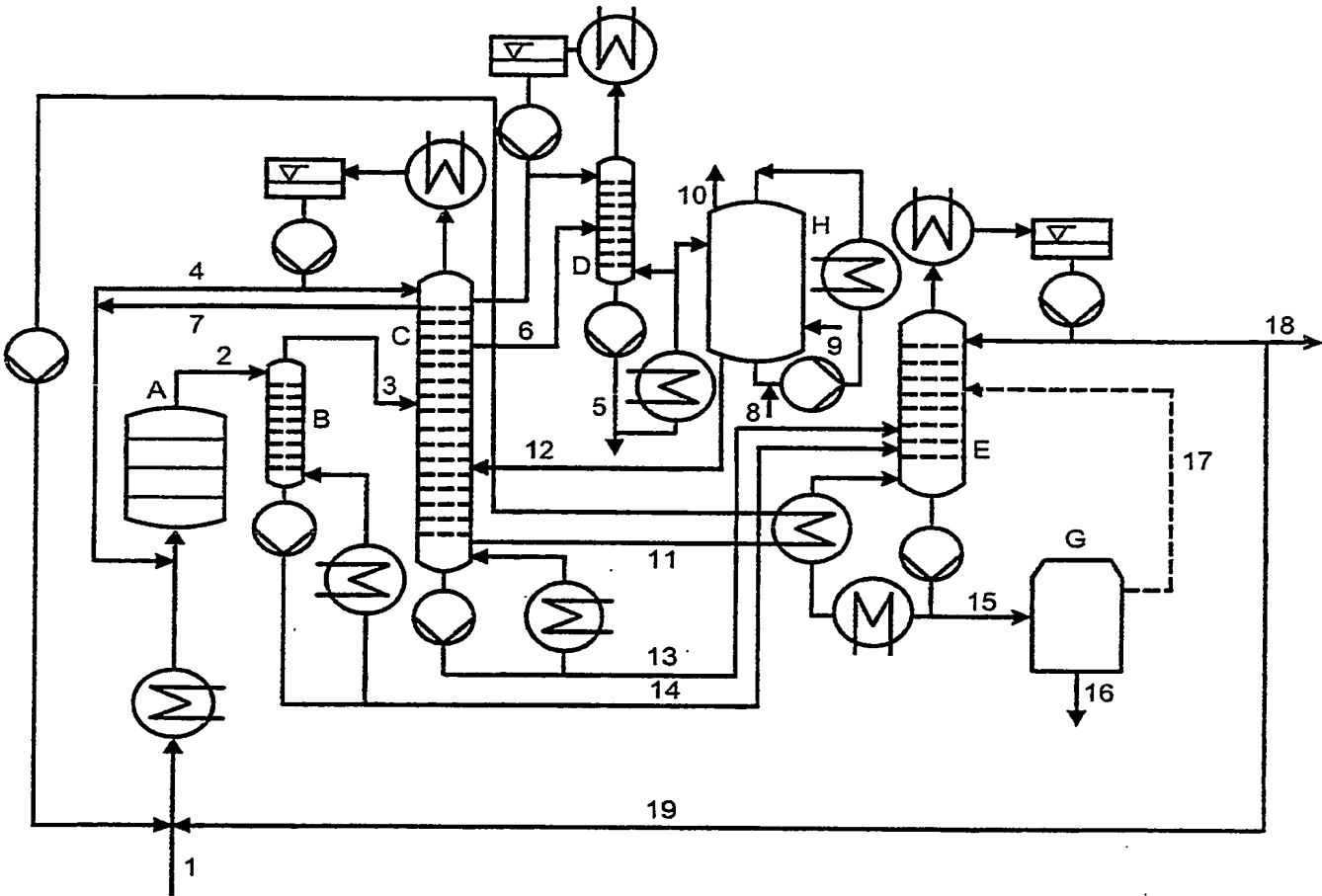


FIG.2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/08400

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/09 C07C51/44 C07C51/43 C07C53/02 C07C53/06  
A23K3/03 A23L1/304 A61L9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C A24K A23L A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 326 073 A (WOLF DIETER ET AL) 20 April 1982 (1982-04-20) cited in the application the whole document ---	1, 10, 13-15
A	WO 96 35657 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO)) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application the whole document ---	1, 10, 13-15
A	US 4 299 981 A (LEONARD JACKSON D) 10 November 1981 (1981-11-10) cited in the application the whole document ---	1, 10, 13-15
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2003

Date of mailing of the international search report

16/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DeLanghe, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08400

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 08929 A (SELMER OLSEN INGVAR ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); NO) 24 February 2000 (2000-02-24) cited in the application abstract claim 1 -----	1, 10, 13-15
A	WO 98 20911 A (OLSEN BRITT GUNHILD ;GRANLI TOM (NO); HJOERNEVIK LEIF (NO); HOEYVI) 22 May 1998 (1998-05-22) cited in the application abstract claims 1-9 -----	1, 10, 13-15
A	US 5 935 625 A (PLOENES FRANZ ET AL) 10 August 1999 (1999-08-10) cited in the application abstract claim 1 -----	1, 10, 13-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/08400

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4326073	A	20-04-1982	DE 2914671 A1	23-10-1980
			AT 1670 T	15-11-1982
			AU 528657 B2	05-05-1983
			AU 5729680 A	16-10-1980
			CA 1135282 A1	09-11-1982
			DE 3060960 D1	25-11-1982
			EP 0017866 A1	29-10-1980
			ES 8101032 A1	01-03-1981
			JP 1428228 C	25-02-1988
			JP 56008341 A	28-01-1981
			JP 62036507 B	07-08-1987
			NO 801034 A ,B,	13-10-1980
			ZA 8002156 A	27-05-1981
WO 9635657	A	14-11-1996	NO 951885 A	13-11-1996
			AT 195715 T	15-09-2000
			AU 709017 B2	19-08-1999
			AU 5781796 A	29-11-1996
			BG 63776 B1	29-12-2002
			BG 102090 A	31-08-1998
			BR 9608915 A	02-03-1999
			CA 2220700 A1	14-11-1996
			CZ 9703507 A3	18-03-1998
			DE 69609958 D1	28-09-2000
			DE 69609958 T2	22-03-2001
			DE 824511 T1	03-09-1998
			DK 824511 T3	08-01-2001
			EA 306 B1	29-04-1999
			EP 0824511 A1	25-02-1998
			ES 2114516 T1	01-06-1998
			GR 3034874 T3	28-02-2001
			HU 9802559 A2	01-02-1999
			JP 11504935 T	11-05-1999
			LT 97175 A ,B	25-03-1998
			WO 9635657 A1	14-11-1996
			NZ 308236 A	26-02-1998
			PL 323532 A1	30-03-1998
			PT 824511 T	31-01-2001
			SK 150597 A3	06-05-1998
			US 6137005 A	24-10-2000
US 4299981	A	10-11-1981	AT 958 T	15-05-1982
			CA 1114397 A1	15-12-1981
			DE 2962683 D1	24-06-1982
			DK 233179 A ,B,	06-12-1979
			EP 0005998 A1	12-12-1979
			FI 791657 A ,B,	06-12-1979
			IE 48289 B1	28-11-1984
			IN 152138 A1	22-10-1983
			JP 1260198 C	12-04-1985
			JP 55027171 A	27-02-1980
			JP 59035372 B	28-08-1984
WO 0008929	A	24-02-2000	NO 791786 A ,B,	06-12-1979
			NO 983729 A	15-02-2000
			AT 239370 T	15-05-2003
			AU 5658599 A	06-03-2000
			DE 69907690 D1	12-06-2003

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08400

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0008929	A		DK 1104237 T3 EP 1104237 A1 JP 2002522454 T WO 0008929 A1	10-11-2003 06-06-2001 23-07-2002 24-02-2000
WO 9820911	A	22-05-1998	NO 964762 A AT 213169 T AU 4970997 A DE 69710498 D1 DE 69710498 T2 DK 961620 T3 EP 0961620 A1 WO 9820911 A1	11-05-1998 15-02-2002 03-06-1998 21-03-2002 03-07-2003 27-05-2002 08-12-1999 22-05-1998
US 5935625	A	10-08-1999	NO 951883 A AU 709672 B2 AU 5781696 A BG 102089 A BR 9608833 A CA 2220672 A1 CN 1187759 A ,B CZ 9703506 A3 DE 825818 T1 EA 406 B1 EP 1273238 A2 EP 0825818 A1 ES 2114515 T1 HU 9801943 A2 JP 11504818 T LT 97176 A ,B WO 9635337 A1 NZ 308235 A PL 323476 A1 RO 117141 B1 SK 150497 A3	13-11-1996 02-09-1999 29-11-1996 31-07-1998 15-06-1999 14-11-1996 15-07-1998 18-03-1998 25-06-1998 24-06-1999 08-01-2003 04-03-1998 01-06-1998 30-11-1998 11-05-1999 25-03-1998 14-11-1996 29-04-1999 30-03-1998 30-11-2001 08-04-1998

PCT/EP 03/08400

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7	C07C51/09	C07C51/44	C07C51/43	C07C53/02	C07C53/06
	A23K3/03	A23L1/304	A61L9/00		

TPK 7 C07C A24K A23L A61L

EPO-Internal

A	US 4 326 073 A (WOLF DIETER ET AL) 20. April 1982 (1982-04-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,10, 13-15
	---	
A	WO 96 35657 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO)) 14. November 1996 (1996-11-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,10, 13-15
	---	
A	US 4 299 981 A (LEONARD JACKSON D) 10. November 1981 (1981-11-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,10, 13-15

— / —

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

DeLanghe, P



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 08929 A (SELMER OLSEN INGVAR ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); NO) 24. Februar 2000 (2000-02-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Anspruch 1 ---	1,10, 13-15
A	WO 98 20911 A (OLSEN BRITT GUNHILD ;GRANLI TOM (NO); HJOERNEVIK LEIF (NO); HOEYVI) 22. Mai 1998 (1998-05-22) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Ansprüche 1-9 ---	1,10, 13-15
A	US 5 935 625 A (PLOENES FRANZ ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Anspruch 1 -----	1,10, 13-15

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08400

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
US 4326073	A	20-04-1982	DE	2914671 A1	23-10-1980			
			AT	1670 T	15-11-1982			
			AU	528657 B2	05-05-1983			
			AU	5729680 A	16-10-1980			
			CA	1135282 A1	09-11-1982			
			DE	3060960 D1	25-11-1982			
			EP	0017866 A1	29-10-1980			
			ES	8101032 A1	01-03-1981			
			JP	1428228 C	25-02-1988			
			JP	56008341 A	28-01-1981			
			JP	62036507 B	07-08-1987			
			NO	801034 A ,B,	13-10-1980			
			ZA	8002156 A	27-05-1981			
			WO 9635657	A	14-11-1996	NO	951885 A	13-11-1996
AT	195715 T	15-09-2000						
AU	709017 B2	19-08-1999						
AU	5781796 A	29-11-1996						
BG	63776 B1	29-12-2002						
BG	102090 A	31-08-1998						
BR	9608915 A	02-03-1999						
CA	2220700 A1	14-11-1996						
CZ	9703507 A3	18-03-1998						
DE	69609958 D1	28-09-2000						
DE	69609958 T2	22-03-2001						
DE	824511 T1	03-09-1998						
DK	824511 T3	08-01-2001						
EA	306 B1	29-04-1999						
EP	0824511 A1	25-02-1998						
ES	2114516 T1	01-06-1998						
GR	3034874 T3	28-02-2001						
HU	9802559 A2	01-02-1999						
JP	11504935 T	11-05-1999						
LT	97175 A ,B	25-03-1998						
WO	9635657 A1	14-11-1996						
NZ	308236 A	26-02-1998						
PL	323532 A1	30-03-1998						
PT	824511 T	31-01-2001						
SK	150597 A3	06-05-1998						
US	6137005 A	24-10-2000						
US 4299981	A	10-11-1981				AT	958 T	15-05-1982
						CA	1114397 A1	15-12-1981
						DE	2962683 D1	24-06-1982
						DK	233179 A ,B,	06-12-1979
			EP	0005998 A1	12-12-1979			
			FI	791657 A ,B,	06-12-1979			
			IE	48289 B1	28-11-1984			
			IN	152138 A1	22-10-1983			
			JP	1260198 C	12-04-1985			
			JP	55027171 A	27-02-1980			
			JP	59035372 B	28-08-1984			
			NO	791786 A ,B,	06-12-1979			
WO 0008929	A	24-02-2000	NO	983729 A	15-02-2000			
			AT	239370 T	15-05-2003			
			AU	5658599 A	06-03-2000			
			DE	69907690 D1	12-06-2003			

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08400

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0008929 A		DK 1104237 T3 EP 1104237 A1 JP 2002522454 T WO 0008929 A1	10-11-2003 06-06-2001 23-07-2002 24-02-2000
WO 9820911 A	22-05-1998	NO 964762 A AT 213169 T AU 4970997 A DE 69710498 D1 DE 69710498 T2 DK 961620 T3 EP 0961620 A1 WO 9820911 A1	11-05-1998 15-02-2002 03-06-1998 21-03-2002 03-07-2003 27-05-2002 08-12-1999 22-05-1998
US 5935625 A	10-08-1999	NO 951883 A AU 709672 B2 AU 5781696 A BG 102089 A BR 9608833 A CA 2220672 A1 CN 1187759 A ,B CZ 9703506 A3 DE 825818 T1 EA 406 B1 EP 1273238 A2 EP 0825818 A1 ES 2114515 T1 HU 9801943 A2 JP 11504818 T LT 97176 A ,B WO 9635337 A1 NZ 308235 A PL 323476 A1 RO 117141 B1 SK 150497 A3	13-11-1996 02-09-1999 29-11-1996 31-07-1998 15-06-1999 14-11-1996 15-07-1998 18-03-1998 25-06-1998 24-06-1999 08-01-2003 04-03-1998 01-06-1998 30-11-1998 11-05-1999 25-03-1998 14-11-1996 29-04-1999 30-03-1998 30-11-2001 08-04-1998